

明 細 書

非水電解液二次電池

技術分野

- [0001] 本発明は、電極表面に接着された多孔質絶縁膜を具備し、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れた非水電解液二次電池に関し、特にリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

- [0002] リチウムイオン二次電池は、起電力が高く、エネルギー密度が大きいことから、移動体通信機器、携帯電子機器等の主電源として用いられている。一般的なリチウムイオン二次電池は、リチウム複合酸化物からなる正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な材料からなる負極と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液からなる。
- [0003] セパレータは、正極と負極との間を電子的に絶縁する役目と、非水電解液を保持する役目とを持つ。一般的に、セパレータは、ポリオレフィン樹脂などをシート状に成形して作製される。セパレータは、概して120〜160℃の温度で熱変形する。そのため、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫通した場合（例えば釘刺し試験時）、瞬時に発生する短絡反応熱により突起物の回りのセパレータが熱変形し、短絡部が拡大する。その結果、電池が異常に過熱された状態に至る可能性がある。
- [0004] そこで、正極または負極の表面に、アルミナ等の無機酸化物と結着剤を含む膜を接着することが提案されている（特許文献1参照）。しかし、電極表面に膜を接着すると、電池の放電特性、特に低温環境下もしくは大電流放電時の放電特性が著しく低下することがある。
- [0005] また、嵩密度の高い樹脂材料からなる膜を、電極上に形成し、内部短絡時の膜のシャットダウン効果を高める技術が提案されている（特許文献2参照）。セパレータや膜を構成する樹脂が軟化し、細孔構造が閉塞して、イオンの移動が抑制される効果は、シャットダウン効果と呼ばれる。
- [0006] 内部短絡時に膜がシャットダウン効果を発現するには、樹脂材料のガラス転移点を

低く設定する必要がある。しかし、釘刺し試験時には、試験条件にもよるが、短絡部の温度は局所的に数百℃を超えることがある。そのため、ガラス転移点の低い樹脂が過度に軟化したり、焼失したりして、短絡部が拡大する可能性がある。

[0007] 電極表面の凹凸に起因する内部短絡を防止する観点からも、アルミナなどの無機酸化物フィラーと水溶性高分子からなる膜を、電極上に形成する技術が提案されている(特許文献3参照)。耐熱性に優れる無機酸化物フィラーと水溶性高分子を含む膜の場合、内部短絡時の膜の変形は抑止される。

[0008] しかし、大抵の高分子は、膜の形成時に膜の原料を分散させる液状成分で膨潤するか、もしくは充放電中に電解液を取り込んで膨潤する。膜が膨潤すると、イオンの移動経路が減少し、極板間のイオン伝導性が低下し、電池の放電特性を維持することが困難となる。従って、膜の膨潤に対する対策を講じなければ、短絡に対する安全性を高めることはできても、電池の放電特性を維持することは困難である。

[0009] 一方、デンドライトを抑制する観点から、細孔構造を有するポリマー層と無機粒子を含むセラミック複合層とからなるセパレータを用いる技術が提案されている(特許文献4参照)。また、正負極が膨潤して電極間の電解液が不足した場合に電極間に電解液を補充する観点から、セパレータの負極と対面する側に電解液保持層を形成し、その層に無機粒子を分散させる技術が提案されている(特許文献5参照)。

[0010] これらの改良技術(特許文献4、5)は、デンドライトの抑制や高率放電特性の向上を目的とするものであり、内部短絡や釘刺し試験時の安全性を考慮したものではない。セラミック複合層はセパレータの一部であり、電解液保持層はセパレータと一体化されている。従って、内部短絡時には、短絡反応熱によりセラミック複合層や電解液保持層も変形する。

[0011] 特許文献1:特開平7-220759号公報

特許文献2:特開平11-144706号公報

特許文献3:特開平9-147916号公報

特許文献4:特開2001-319634号公報

特許文献5:特開2002-8730号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、電極表面に接着された多孔質絶縁膜を具備する非水電解液二次電池において、電池の放電特性、特に低温放電時もしくは大電流放電時の放電特性の低下を抑制するとともに、安全性にも優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。本発明は、また、電極表面に接着された多孔質絶縁膜を具備する非水電解液二次電池において、多孔質絶縁膜の膨潤による影響を緩和することにより、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。さらに、本発明は、電極表面に接着された多孔質絶縁膜を具備する非水電解液二次電池において、多孔質絶縁膜と電極表面との接合界面を改良することにより、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 発明者らが鋭意検討した結果、多孔質絶縁膜とセパレータの多孔度を向上させることにより、放電特性が改善するが、多孔質絶縁膜とセパレータの多孔度を過度に大きくすると、不利益が生じることが明らかになった。具体的には、多孔質絶縁膜とセパレータのシャットダウン特性が低下し、シャットダウン後も低抵抗状態で電流が流れ続け、電池温度が上昇することが明らかになった。一方、本発明者らは、多孔質絶縁膜とセパレータの多孔度を最適に設計することにより、高い安全性と良好な放電特性とを両立できることを知見した。
- [0014] 本発明は、上記知見に基づくものであり、本発明の第1実施形態は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液と、正極および負極よりなる群から選択される少なくとも一方の電極の表面に接着された多孔質絶縁膜とを含み、セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rが、0.4以上0.7以下であり、割合Rと、多孔質絶縁膜の多孔度Pとが、関係式： $-0.10 \leq R - P \leq 0.30$ を満たす非水電解液二次電池に関する。

多孔質絶縁膜は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤を含む。

- [0015] 水銀圧入式ポロシメータで測定される多孔質絶縁膜の細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D90は、0.15 μm 以上であることが好ましい。

[0016] 多孔質絶縁膜と、多孔質絶縁膜が接着する電極表面との接合界面には、非水電解液を保持可能な空隙が形成されていることが好ましい。この場合、水銀圧入式ポロシメータで測定される前記接合界面の空隙の細孔径分布は、 $1\sim 4\mu\text{m}$ の領域にピークを有することが好ましい。また、多孔質絶縁膜が接着する電極表面の表面粗さの平均値Raは、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに、多孔質絶縁膜の全細孔容積に対する前記接合界面の空隙体積の割合は、 $15\sim 25\%$ であることが好ましい。

[0017] 無機酸化物フィラーは、多結晶粒子を含み、多結晶粒子は、拡散結合した複数の一次粒子からなることが好ましい。多結晶粒子を構成する一次粒子の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。また、多結晶粒子の平均粒径は、それを構成する一次粒子の平均粒径の2倍以上であり、かつ $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。特に好ましくは、一次粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、多結晶粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下である。

[0018] 多孔質絶縁膜に含まれる膜結着剤の量は、無機酸化物フィラー100重量部あたり4重量部以下であることが好ましい。また、多孔質絶縁膜に含まれる膜結着剤の量は、無機酸化物フィラー100重量部あたり1重量部以上であることが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、電極表面に接着された多孔質絶縁膜を具備する非水電解液二次電池において、電池の放電特性の低下を抑制するとともに、優れたシャットダウン効果を得ることができ、同時に短絡に対する安全性も確保される非水電解液二次電池を提供することができる。すなわち、セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rが、 0.4 以上 0.7 以下であり、割合Rと、多孔質絶縁膜の多孔度Pとが、関係式： $-0.10\leq R-P\leq 0.30$ を満たす場合、電池の放電特性を良好に維持することができ、かつ必要時に抵抗を増大させて電流を遮断するシャットダウン効果も高められる。

[0020] $0.4\leq R\leq 0.7$ および $-0.10\leq R-P\leq 0.30$ が満たされる場合、内部抵抗の増大には、細孔構造が閉塞してイオンの移動が抑制される効果と、多孔質絶縁膜の表層部の空隙に樹脂が侵入し、空隙が埋められてイオンの移動が抑制される効果とが寄与すると考えられる。前者の効果は、セパレータ全体で発現し、後者の効果は、多孔

質絶縁膜とセパレータとの界面付近で発現する。ただし、前者の効果は、セパレータが薄い場合には得られないことがある。薄いセパレータの場合、その構成樹脂のほとんどが熔融して、電極の空隙に侵入してしまうからである。一方、後者の効果は、セパレータの厚さに関係なく得ることができる。

[0021] また、多孔質絶縁膜の水銀圧入式ポロシメータで測定される細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D90が、 $0.15\mu\text{m}$ 以上である場合、膜結着剤が非水電解液で膨潤しても、膨潤による影響を強く受けることがなく、十分なイオン伝導性を維持できる。無機酸化物フィラーが、多結晶粒子を含み、多結晶粒子が、拡散結合した複数の一次粒子からなることが、多孔質絶縁膜の細孔径分布を最適化する上で好適である。

[0022] さらに、多孔質絶縁膜と、電極表面との接合界面に、非水電解液を保持可能な空隙が形成されている場合、多孔質絶縁膜を担持する電極のイオン伝導性を良好に維持することができる。よって、放電特性も良好に維持される。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]正常時のセパレータと多孔質絶縁膜の状態を示す模式図である。
[図2]高温時のセパレータと多孔質絶縁膜の関係を示す模式図である。
[図3]多孔質絶縁膜が接着した負極の断面のSEM写真である。
[図4]多孔質絶縁膜が接着した負極の断面のSEM写真である。
[図5]水銀圧入式ポロシメータで求めた多孔質絶縁膜と負極の細孔径分布である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液と、正極および負極よりなる群から選択される少なくとも一方の電極の表面に接着された多孔質絶縁膜とを含む。セパレータと多孔質絶縁膜は、正極と負極との間を電子的に絶縁する役目と、非水電解液を保持する役目とを有する点では共通するが、構造は大きく異なる。

[0025] 図1に、正常時のセパレータと多孔質絶縁膜の状態を模式的に示す。多孔質絶縁膜2は、無機酸化物フィラーの粒子3同士を膜結着剤(図示せず)で結合した構造を有する。無機酸化物フィラーの粒子間には、空隙4が形成されている。非水電解液が

空隙4に浸透するため、電解液中のイオンは多孔質絶縁膜2を容易に通過できる。多孔質絶縁膜2を通過したイオンは、電極を構成する活物質粒子1に到達し、電極反応が進行する。

- [0026] セパレータ5は、通常、押出成形等の成形方法で得られた樹脂シートを延伸加工して製造される。セパレータ5の細孔構造は、マトリックス状になっており、面方向における引張強度が高く、高温に曝されると熱変形しやすい。一方、多孔質絶縁膜2は、面方向における引張強度はセパレータよりも低くなるが、高温に曝されてもセパレータ5のように熱変形しない点で優れている。よって、多孔質絶縁膜2は、主に、内部短絡の発生時に、短絡の拡大を防ぐ作用を有する。無機酸化物フィラーは耐熱性が高いため、例えば釘刺し試験時に短絡部が形成された場合でも、反応熱により短絡部が拡大するのを防止できる。
- [0027] 外的要因により電池温度が上昇し、セパレータ5の熔融温度に達すると、セパレータの細孔は閉塞し、電池の内部抵抗は増大する。その際、図2に示すように、熔融した樹脂5aの一部は、多孔質絶縁膜2の表層部の空隙4に侵入する。樹脂5aの侵入によって空隙4が埋まるほど、電池の内部抵抗は増大し、イオンの移動は阻害され、電流を効果的に遮断することができる。樹脂5aの侵入の程度は、セパレータの樹脂密度や多孔質絶縁膜2の多孔度によって影響される。すなわち、セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rと、多孔質絶縁膜の多孔度Pとの関係を最適化することにより、シャットダウン効果を高めることが可能である。
- [0028] シャットダウン効果を高めるには、セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rを0.4以上0.7以下とすることが必要であり、さらに、割合Rと多孔質絶縁膜の多孔度Pとが、関係式： $-0.10 \leq R-P \leq 0.30$ を満たすことが要求される。割合Rが0.4未満では、シャットダウン特性が低下し、割合Rが0.7を超えると、放電特性が低下する。また、R-Pが-0.10よりも小さいと、セパレータが熔融しても、多孔質絶縁膜の表層部の空隙を樹脂で埋めきれない状態となり、シャットダウン効果が低下する。一方、R-Pが0.30を超えると、電池の低温放電時や大電流放電時における放電特性が低下する。
- [0029] 多孔質絶縁膜の多孔度Pの範囲は、 $-0.10 \leq R-P \leq 0.30$ を満たす範囲で決定

すればよい。多孔質絶縁膜の多孔度Pは、次の方法で求めることができる。まず、無機酸化物フィラーと、膜結着剤と、フィラーを分散させる分散媒を含む塗料(以下、多孔膜塗料)を調製する。多孔膜塗料を金属箔上に塗布し、乾燥する。乾燥後の塗膜を金属箔とともに任意の面積に切り取り、金属箔を取り除くことで、多孔質絶縁膜の試料が得られる。得られた試料の厚みと面積から、多孔質絶縁膜の見かけ体積 V_a を求め、さらに試料の重量を測定する。次に、試料の重量と、無機物フィラーおよび膜結着剤の真比重を用いて、多孔質絶縁膜の真体積 V_t を求める。多孔度Pは、見かけ体積 V_a および真体積 V_t から、以下の式により求められる。

$$\text{多孔度 } P = (V_a - V_t) / V_a$$

セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rは、次の方法で求めることができる。まず、セパレータの厚みと面積からセパレータの見かけ体積 V_{as} を算出し、さらにセパレータの重量を測定する。次に、セパレータの重量と真比重を用いて、セパレータの真体積 V_{ts} を求める。割合Rは、見かけ体積 V_{as} および真体積 V_{ts} から、以下の式により求められる。

$$\text{割合 } R = V_{ts} / V_{as}$$

- [0030] セパレータの材質は特に限定されないが、セパレータは、200℃以下の融点を有する樹脂材料をベースとするものが望ましく、特にポリオレフィンが好ましく用いられる。なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合物などが好ましい。200℃以下の融点を有するポリオレフィン製のセパレータは、電池が外的要因で短絡した場合に容易に溶融できるからである。セパレータは、1種のポリオレフィン樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のポリオレフィン樹脂からなる多層膜であってもよい。セパレータの厚みは、特に限定されないが、電池の設計容量を維持する観点から8-30 μm であることが好ましい。

- [0031] 多孔質絶縁膜は、電極表面に接着する必要がある。多孔質絶縁膜を耐熱性の低いセパレータ上に接着すると、高温でセパレータが変形したときに、多孔質絶縁膜も変形してしまうからである。また、多孔質絶縁膜単独からなるシートを形成し、これを正極と負極との間に介在させることも実用的ではない。多孔質絶縁膜単独からなるシ

ートを形成する場合、強度を保持する観点から、シートの厚みを相当に大きくする必要があり、その上、多量の膜結着剤を必要とする。このような多孔質絶縁膜を用いると、電池特性や設計容量を維持することが困難になる。

[0032] 本発明は、多孔質絶縁膜が、正極と負極との間に介在するように配置される場合を全て含む。すなわち、本発明は、多孔質絶縁膜が、正極表面だけに接着されている場合と、負極表面だけに接着されている場合と、正極表面と負極表面の両方に接着されている場合とを含む。また、本発明は、多孔質絶縁膜が、正極の片面だけに接着されている場合と、正極の両面に接着されている場合と、負極の片面だけに接着されている場合と、負極の両面に接着されている場合とを含む。

[0033] 耐熱性の高い多孔質絶縁膜を得る観点からは、無機酸化物フィラーが250℃以上の耐熱性を有し、かつ非水電解液二次電池の電位窓内で電気化学的に安定であることが望まれる。多くの無機酸化物フィラーはこれらの条件を満たすが、無機酸化物のなかでも、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアなどが好ましく、特にアルミナやチタニアが好ましい。無機酸化物フィラーは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0034] イオン伝導性の良好な多孔質絶縁膜を得る観点からは、無機酸化物フィラーの嵩密度(タップ密度)が $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが望ましい。嵩密度が $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 未満では、無機酸化物フィラーが嵩高くなり過ぎて、多孔質絶縁膜の構造が脆弱になることがある。一方、嵩密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると、フィラー粒子間に好適な空隙を形成することが困難になることがある。無機酸化物フィラーの粒子径は、特に限定されないが、粒子径が小さい方が嵩密度が低くなりやすい。無機酸化物フィラーの粒子形状は、特に限定されないが、複数個(例えば2〜10個程度、好ましくは3〜5個)の一次粒子が連結固着した不定形粒子であることが望ましい。一次粒子は、通常、単一の結晶からなるため、不定形粒子は、必ず多結晶粒子となる。

[0035] 多孔質絶縁膜に含まれる膜結着剤の量は、無機酸化物フィラーの100重量部に対して、1重量部以上20重量部以下が望ましく、1重量部以上5重量部以下が更に望ましい。膜結着剤の量が20重量部を超えると、多孔質絶縁膜の細孔の多くが膜結着剤で塞がれてしまい、放電特性が低下することがある。一方、膜結着剤の量が1重量

部未満では、多孔質絶縁膜と電極表面との密着性が低下して、多孔質絶縁膜が剥離することがある。

- [0036] 内部短絡の発生箇所が高温になっても多孔質絶縁膜の熱的安定性を維持させる観点から、膜結着剤の融点または熱分解温度は250℃以上であることが好ましい。また、膜結着剤が結晶性高分子からなる場合には、結晶性高分子の融点が250℃以上であることが好ましい。ただし、多孔質絶縁膜の主成分は耐熱性の高い無機酸化物であるから、本発明の効果は、膜結着剤の耐熱性に大きく依存されるものではない。
- [0037] 膜結着剤には、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリル酸単位もしくはアクリレート単位を含むSBRの変性体、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、特にポリアクリル酸誘導体やポリアクリロニトリル誘導体が好ましい。これらの誘導体は、アクリル酸単位または／およびアクリロニトリル単位の他に、アクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位、メタクリル酸メチル単位およびメタクリル酸エチル単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。
- [0038] ゴム粒子(例えばSBRやその変性体)を膜結着剤として用いる場合、膜結着剤は、さらに増粘剤を含むことが望ましい。増粘剤には、多孔膜塗料の分散媒に対して可溶性の高分子を選択することが一般的である。このような増粘剤には、PVDFやカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いることができる。また、分散媒に溶解する変性アクリロニトリルゴム等も用いられる。
- [0039] 多孔質絶縁膜の膨潤による放電性能の低下を防止する観点からは、水銀圧入式ポロシメータで測定される多孔質絶縁膜の細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D90を、0.15 μm 以上とすることが望ましい。細孔径分布は、例えば、細孔径と、その細孔径の細孔が占める体積(頻度)との関係を表す。累積体積は、細孔径の小さな細孔から、体積を順次に積算して算出される。
- [0040] 細孔径D90が0.15 μm 以上である場合、多孔質絶縁膜中の膜結着剤が非水電

解液で膨潤しても、イオン伝導性を確保するために必要な細孔を多孔質絶縁膜中に残存させることができると考えられる。細孔径D90が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 未満である場合、多孔質絶縁膜の全細孔に占める小さな細孔の割合が大きすぎて、多孔質絶縁膜が膜結着剤の膨潤による影響を受けやすくなる。膜結着剤の膨潤による影響を更に低減する観点からは、細孔径D90が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。ただし、細孔径D90が大きくなりすぎると、細孔が占める多孔質絶縁膜中の体積割合が過剰となって多孔質絶縁膜の構造が脆くなる。従って、細孔径D90は $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

- [0041] 上記のような細孔径分布を実現する観点からは、多孔質絶縁膜に含まれる膜結着剤の量を、無機酸化物フィラー100重量部あたり4重量部以下にすることが望ましく、3重量部以下にすることが更に好ましい。無機酸化物フィラーの間隙に配置される膜結着剤が少量でなければ、細孔径D90を $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることは困難である。また、無機酸化物フィラーの間隙に配置される膜結着剤を少量に抑制することで、多孔質絶縁膜の膨潤を効果的に抑制することもできる。一方、多孔質絶縁膜の電極表面からの剥離や脱落を回避する観点から、膜結着剤の量は、無機酸化物フィラー100重量部あたり1重量部以上であることが好ましい。
- [0042] 上記のような細孔径分布を実現する観点からは、無機酸化物フィラーが、樹枝状、珊瑚状、房状などの形状を有する多結晶粒子を含むことが好ましい。このような多結晶粒子は、多孔質絶縁膜内で過度に緻密な充填構造を形成しにくいいため、適度な空隙を形成するのに適している。多結晶粒子には、例えば2〜10個程度の一次粒子が溶融により連結した粒子や、2〜10個程度の結晶成長中の粒子が途中で接触して合体した粒子等が含まれる。
- [0043] 多結晶粒子を構成する一次粒子の平均粒径は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に望ましい。一次粒子の平均粒径が、 $3\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、フィラーの表面積低下に伴って膜結着剤が過剰となり、非水電解液による多孔質絶縁膜の膨潤が起りやすくなることがある。なお、多結晶粒子において一次粒子を明確に識別できない場合には、一次粒子の粒径は、多結晶粒子の節部(knot)の最も太い部分で定義される。

- [0044] 一次粒子の平均粒径は、例えば多結晶粒子のSEM像やTEM像で、少なくとも10個の一次粒子の粒径を測定することにより、それらの平均として求めることができる。また、一次粒子を加熱処理して拡散結合させることにより、多結晶粒子を得る場合には、原料の一次粒子の平均粒径(体積基準のメディアン径:D50)を、多結晶粒子を構成する一次粒子の平均粒径として取り扱うことができる。このような拡散結合を促す程度の加熱処理では、一次粒子の平均粒径は、ほとんど変動しない。
- [0045] 多結晶粒子の平均粒径は、一次粒子の平均粒径の2倍以上であり、かつ10 μ m以下であることが望ましく、3 μ m以下であることが更に望ましい。なお、多結晶粒子の平均粒径(体積基準のメディアン径:D50)は、例えばマイクロトラック社製の湿式レーザー粒度分布測定装置等により測定することができる。多結晶粒子の平均粒径が、一次粒子の平均粒径の2倍未満では、多孔質絶縁膜が過度に緻密な充填構造をとることがあり、10 μ mを超えると、多孔質絶縁膜の多孔度が過剰となって多孔質絶縁膜の構造が脆くなることがある。
- [0046] 多結晶粒子を得る方法は特に限定されないが、例えば無機酸化物を焼結して塊状物とし、塊状物を適度に粉砕すれば得られる。また、粉砕工程を経ずに、結晶成長中の粒子を途中で接触させることにより、多結晶粒子を直接得ることもできる。
- [0047] 例えば α -アルミナを焼結して塊状物とし、塊状物を適度に粉砕して、多結晶粒子を得る場合、焼結温度は800〜1300℃が好ましく、焼結時間は3〜30分が好ましい。また、塊状物を粉砕する場合、ボールミル等の湿式設備やジェットミル・ジョークラッシュャー等の乾式設備を用いて粉砕を行うことができる。その場合、当業者であれば、粉砕条件を適宜調整することにより、多結晶粒子を任意の平均粒径に制御することができる。
- [0048] 電極表面に接着された多孔質絶縁膜は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤を含む塗料(以下、多孔膜塗料)を調製し、これを電極表面に塗布し、その塗膜を乾燥することで得られる。多孔膜塗料は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤を、フィラーの分散媒と混合することにより得られる。分散媒には、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、シクロヘキサノン等の有機溶媒や水が好ましく用いられるが、これらに限定されない。フィラー、膜結着剤および分散媒の混合は、プラネタリミキサ等の双腕式攪拌機や

ビーズミル等の湿式分散機を用いて行うことができる。多孔膜塗料を電極表面に塗布する方法としては、コンマロール法、グラビアロール法、ダイコート法等を挙げることができる。

[0049] 一般に、多孔膜塗料の分散度合が向上すると、膜結着剤がより強固に無機酸化物フィラーを被覆できるようになり、結着力が向上する。一方、多孔膜塗料の分散度合が向上すると、多孔質絶縁膜の細孔径は小さくなる傾向がある。逆に、多孔膜塗料の分散度合が低くなると、結着力が低下する傾向がある。また、多孔膜塗料の分散度合が低くなると、膜結着剤が凝集するため、多孔質絶縁膜の細孔径は大きくなる傾向がある。従って、細孔径D90を $0.15\mu\text{m}$ 以上にすると同時に多孔質絶縁膜に十分な結着力を発現させるために、多孔膜塗料の分散条件を適宜選択することが望ましい。

[0050] 多孔膜塗料の分散条件は、当業者であれば、目標とする塗料の完成状態に応じて適宜選択可能である。多孔膜塗料の分散状態は、例えば多孔膜塗料の調製に用いる設備の機構、能力、稼働条件等により変動するため、これらを適宜選択することにより容易に制御できる。例えば、設備として双腕式混練機を用いる場合とビーズミル等の分散機を用いる場合とでは、多孔膜塗料の分散状態は変動する。また、分散機の大きさや回転数等の設備能力、分散機への塗料原料投入量、塗料の固形分含有率、攪拌時間等の稼働条件によっても、多孔膜塗料の分散状態は変動する。

[0051] また、膜結着剤による無機酸化物フィラーの被覆度合を制御する観点からは、多孔膜塗料の塗布条件や、その塗膜の乾燥条件を適正化することが望ましい。具体的には、塗布速度を早くしたり、乾燥風量を大きくすることにより、膜結着剤の適度な凝集を促進することが望ましい。

[0052] 次に、多孔質絶縁膜と電極表面との接合界面について、以下に詳述する。

多孔質絶縁膜と電極表面との接合界面には、非水電解液を保持可能な空隙が形成されていることが望ましい。この空隙が非水電解液を保持することにより、多孔質絶縁膜が接着する電極の良好なイオン伝導性が確保され、電池の良好な放電特性を維持することが可能となる。

[0053] 多孔質絶縁膜を具備しない従来の電池内では、電極表面に必然的に形成される

凹凸と、セパレータとの間に、非水電解液を保持可能な空隙が存在する。この空隙が、セパレータに隣接する電極に良好なイオン伝導性を維持させる役割を果たしていると考えられる。このような電極表面の凹凸に由来する空隙を保持しつつ、多孔質絶縁膜を電極表面に接着し、電極の良好なイオン伝導性を維持するために、電極表面への多孔質絶縁膜の形成条件を適宜選択する。

- [0054] 電極表面への多孔質絶縁膜の形成条件の適正化は、多孔膜塗料の粘度や、多孔膜塗料の塗膜の乾燥条件(温度・風量・時間)等を制御することにより行うことができる。当業者であれば、多孔質絶縁膜とそれが接着する電極表面との接合界面に所定の空隙が形成されるように上記諸条件を制御することが可能である。
- [0055] 電池の量産性を確保する観点からは、多孔質絶縁膜とそれが接着する電極表面との接合界面に形成される空隙の孔径が、水銀圧入式ポロシメータで測定した場合に、 $1\sim 4\mu\text{m}$ であることが望ましい。このような孔径の空隙が形成されるように上記諸条件を制御することは比較的容易であり、かつ、孔径 $1\sim 4\mu\text{m}$ の空隙であれば非水電解液を保持する機能を十分に備えるからである。
- [0056] 換言すれば、水銀圧入式ポロシメータで測定される前記接合界面の空隙の細孔径分布は、 $1\sim 4\mu\text{m}$ の領域にピークを有することが望ましい。前記細孔径分布が $1\mu\text{m}$ 未満にピークを有する場合、空隙の孔径が小さすぎて、非水電解液を蓄える機能が低下する傾向がある。また、前記細孔径分布が $4\mu\text{m}$ を超えるピークを有する場合、多孔質絶縁膜と電極表面との接着面積が低減し、両者の密着性が低下するため、多孔質絶縁膜が電極表面から剥がれる可能性が高くなる。
- [0057] 孔径が $1\sim 4\mu\text{m}$ の空隙を前記接合界面に形成するためには、多孔質絶縁膜を接着する電極表面の表面粗さを適正化することが望ましい。具体的には、表面粗さ計により測定される電極表面の表面粗さの平均値 R_a が、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ であることが望ましく、 $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ であることが望ましい。 R_a が $0.1\mu\text{m}$ 未満である場合、多孔質絶縁膜の下地となる電極表面が過度に平滑であるため、孔径 $1\mu\text{m}$ 以上の空隙を前記接合界面に形成することが困難となる場合がある。一方、 R_a が $1\mu\text{m}$ を超える場合、下地となる電極表面が過度に不均一であるため、電極表面と多孔質絶縁膜との接着面積が過度に低減し、孔径 $4\mu\text{m}$ 以下の空隙を前記接合界面に形成することが困

難となる場合がある。

- [0058] 多孔質絶縁膜の全細孔容積に対する前記接合界面の空隙体積の割合は、15〜25%であることが好ましい。ここで、前記接合界面の空隙体積は水銀圧入式ポロシメータで測定される値であり、多孔質絶縁膜の全細孔容積も水銀圧入式ポロシメータで測定される値である。
- [0059] 多孔質絶縁膜の厚みは、フィラーの形状にかかわらず2〜10 μm であることが好ましく、3〜7 μm であることが特に好ましい。多孔質絶縁膜の厚みが2〜10 μm である場合、多孔質絶縁膜による安全性の向上と、電池のエネルギー密度とのバランスを特に良好に維持することができる。多孔質絶縁膜の厚みが2 μm 未満では、多孔質絶縁膜の耐熱性が低下する。一方、多孔質絶縁膜の厚みが10 μm を超えると、電極、多孔質絶縁膜およびセパレータからなる極板群の体積が増すため、電池のエネルギー密度が低下する。
- [0060] 負極は、少なくともリチウムイオンの吸蔵および放出が可能な材料からなる負極活物質と、負極結着剤と、増粘剤とを含む合剤層を、負極集電体上に配置して形成される。負極活物質は、特に限定されないが、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、石油コークス、炭素繊維、有機高分子焼成物等の炭素材料、酸化物、シリサイド等のシリコン、スズ含有複合材料、シリコン含有複合材料、各種金属もしくは合金材料等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0061] 負極結着剤は、特に限定されないが、少量で結着性を発揮できる観点からゴム粒子が好ましく、特にスチレン単位およびブタジエン単位を含むものが好ましい。例えばスチレン−ブタジエン共重合体(SBR)、アクリル酸単位もしくはアクリレート単位を含むSBRの変性体などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0062] 負極結着剤としてゴム粒子を用いる場合には、水溶性高分子からなる増粘剤を併用することが望ましい。水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、特にCMCが好ましい。負極に含まれるゴム粒子および増粘剤の量は、負極活物質100重量部あたり、それぞれ0.1〜5重量部であることが好ましい。負極結着剤には、他にPVDF、PVDFの変性体などを用いることもできる。

- [0063] 負極集電体としては、銅箔等の負極電位下で安定な金属箔、銅等の金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極集電体は、表面に凹凸を設けたり、穿孔したりすることができる。
- [0064] 正極は、少なくともリチウム複合酸化物からなる正極活物質と、正極結着剤と、導電剤とを含む合剤層を、正極集電体上に配置して形成される。リチウム複合酸化物は、特に限定されないが、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_2)、マンガン酸リチウムの変性体、これら酸化物のCo、NiもしくはMnの一部を他の遷移金属元素やアルミニウム、マグネシウム等の典型金属で置換したもの、あるいは広くオリビン酸と称される鉄を主構成元素とする化合物等が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0065] 正極結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、PTFEの変性体、PVDF、PVDFの変性体、変性アクリロニトリルゴム粒子(例えば日本ゼオン(株)製の「BM-500B(商品名)」)を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。PTFEやBM-500Bは、増粘剤と併用することが好ましい。増粘剤には、CMC、ポリエチレンオキシド(PEO)、変性アクリロニトリルゴム(例えば日本ゼオン(株)製の「BM-720H(商品名)」)などが適している。
- [0066] 導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0067] 正極集電体としては、アルミニウム箔等の正極電位下で安定な金属箔、アルミニウム等の金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極集電体は、表面に凹凸を設けたり、穿孔したりすることができる。
- [0068] 非水電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解させたものを用いることが好ましい。非水溶媒に溶解させるリチウム塩の濃度は、一般に0.5-2mol/Lである。リチウム塩としては、6フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)等を用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0069] 非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジ

メチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等を用いることが好ましい。非水溶媒は、2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。

- [0070] 電極上に良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート(VC)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)、VCもしくはCHBの変性体等を非水電解液に添加することが好ましい。

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

[0071] 《実施例1》

(i) 正極の作製

コバルト酸リチウム(正極活物質) 3kgと、呉羽化学(株)製の「#1320(商品名)」(PVDF(正極結着剤)を12重量%含むNMP溶液) 1kgと、アセチレンブラック(導電剤) 90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚み15 μ mのアルミニウム箔(正極集電体)の両面に、正極リードの接続部を除いて塗布し、乾燥後の塗膜をローラで圧延し、正極合剤層を形成し、正極フープを得た。アルミニウム箔および正極合剤層からなる極板の厚みは160 μ mとした。その後、正極フープを幅60mm、長さ500mmの寸法に裁断し、リードを接続し、正極板を得た。

[0072] (ii) 負極の作製

人造黒鉛(負極活物質) 2kgと、日本ゼオン(株)製の「BM-400B(商品名)」(スチレン-ブタジエン共重合体の変性体(負極結着剤)を40重量%含む水性分散液) 75gと、CMC(増粘剤) 30gと、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚み10 μ mの銅箔(負極集電体)の両面に、負極リードの接続部を除いて塗布し、乾燥後の塗膜をローラで圧延し、負極合剤層を形成し、負極フープを得た。銅箔および負極合剤層からなる極板の厚みは180 μ mとした。

[0073] (iii) 多孔質絶縁膜の形成

無機酸化物フィラー950gと、日本ゼオン(株)製の「BM-720H(商品名)」(ポリア

クリロニトリル誘導体(膜結着剤)を12重量%含む溶液)625gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、多孔質膜塗料を調製した。このペーストを負極フープの両面に塗布し、乾燥させ、厚さ5 μ mの多孔質絶縁層を形成した。その後、負極フープを幅62mm、長さ570mmの寸法に裁断し、リードを接続し、負極板を得た。

[0074] 無機酸化物フィラーには、かさ密度(タップ密度)が0.08g/cm³、0.2g/cm³、0.6g/cm³、0.9g/cm³、1.2g/cm³、1.5g/cm³および1.7g/cm³のアルミナ粉末を用い、多孔度Pがそれぞれ0.30、0.35、0.40、0.45、0.55、0.60および0.65の多孔質絶縁層を有する7種類の負極板を得た。

[0075] (iv) 極板群の作製

セパレータには、6種類のポリプロピレン製の微多孔膜(膜厚16 μ m)を用いた。これらのセパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rは、それぞれ0.40、0.45、0.55、0.60、0.65および0.70とした。上記で得た7種類の負極板と、6種類のセパレータとを、セパレータのR値と多孔質絶縁膜のP値とが $-0.10 \leq R-P \leq 0.30$ を満たすように、表1に示す組み合わせで用いて、正極と負極とを、所定のセパレータを介して捲回し、極板群を構成した。

[0076] 得られた極板群を、直径18mm、高さ67mmの円筒形の電池ケースに挿入し、各リードを所定箇所に接続し、電解液を5.5g注入した。電解液には、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との体積比1:3の混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解したものをを用いた。その後、封口板で電池ケースの開口を封口し、設計容量2000mAh、直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を完成させた。

[0077] 《比較例1》

無機酸化物フィラーとして、かさ密度(タップ密度)が0.08g/cm³、0.2g/cm³、0.6g/cm³、1.5g/cm³および1.7g/cm³のアルミナ粉末を用い、実施例1と同様にして、多孔度Pがそれぞれ0.30、0.35、0.55、0.60および0.65の多孔質絶縁層を有する5種類の負極板を得た。セパレータは、見かけ体積に対する真体積の割合Rが、それぞれ0.40、0.45、0.65および0.70である4種類のポリプロピレン製の微多孔膜(膜厚16 μ m)を用いた。

[0078] 上記で得た5種類の負極板と、4種類のセパレータとを、セパレータのR値と多孔質絶縁膜のP値とが $0.35 < R-P$ または $R-P < -0.15$ を満たすように、表1に示す組み合わせで用いて、実施例1と同様にして、極板群を構成し、円筒型電池を完成させた。

[0079] [表1]

R-P		P						
		0.30	0.35	0.40	0.45	0.55	0.60	0.65
R	0.70	0.40*	0.35*	0.30	0.25	0.15	0.10	0.05
	0.65	0.35*	0.30	0.25	0.20	0.10	0.05	0.00
	0.60	0.30	0.25	0.20	0.15	0.05	0.00	-0.05
	0.55	0.25	0.20	0.15	0.10	0.00	-0.05	-0.10
	0.45	0.15	0.10	0.05	0.00	-0.10	-0.15*	-0.20*
	0.40	0.10	0.05	0.00	-0.05	-0.15*	-0.20*	-0.25*

*印：比較例

[0080] [評価1]

実施例1および比較例1の電池を以下の要領で評価した。

(低温放電試験)

各電池に対し、環境温度20℃で、充電電圧4.2V、充電最大電流1400mAの条件で、2時間の定電圧充電を行った。その後、環境温度20℃で、放電電流2000mA、放電終止電圧3.0Vの条件で、定電流放電を行い、20℃での放電容量を測定した。次いで、20℃で放電後の電池を、上記と同様の条件で再度充電し、充電後の電池を、環境温度-10℃で6時間冷却した。冷却された電池に対し、-10℃の環境温度で、放電電流2000mA、放電終止電圧3.0Vの条件で、定電流放電を行い、-10℃での放電容量を測定した。20℃での放電容量に対する-10℃での放電容量の比率を百分率(%)で求め、低温放電維持率(-10℃/20℃放電容量比)とした。結果を表2に示す。

[0081] (シャットダウン試験)

各電池に対し、環境温度20℃で、充電電圧4.2V、充電最大電流1400mAの条件で、2時間の定電圧充電を行った。その後、恒温槽中で恒温槽の温度を上昇させながら、開回路状態で電池のACインピーダンスをモニタし、電池がシャットダウンした時の電池の内部抵抗を測定した。結果を表3に示す。

[0082] [表2]

-10℃/20℃ 放電容量比(%)		P						
		0.30	0.35	0.40	0.45	0.55	0.60	0.65
R	0.70	45	55	65	75	83	85	89
	0.65	53	69	75	80	88	90	94
	0.60	61	78	84	87	91	94	94
	0.55	70	79	85	88	92	94	95
	0.45	76	82	88	91	94	95	96
	0.40	78	83	89	92	95	95	96

[0083] [表3]

シャットダウン時 内部抵抗(Ω)		P						
		0.30	0.35	0.40	0.45	0.55	0.60	0.65
R	0.70	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
	0.65	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
	0.60	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
	0.55	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
	0.45	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-3}
	0.40	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}

[0084] 表2では、R-Pの値が0.35以上の電池で、低温放電維持率が60%以下と著しく低下している。よって、優れた低温放電特性を有する電池を得るには、 $R-P \leq 0.30$ を満たすように電池を設計する必要があることがわかる。また、表3より、R-Pの値が0.15以下の電池は、電池がシャットダウンしたときの内部抵抗が $10^{-3} \Omega$ 以下と低いことがわかる。それに対して、R-Pの値が0.10以上である場合には、 $10^{-5} \Omega$ 以上の高い内部抵抗が達成されており、良好なシャットダウン効果が得られている。以上より、 $0.4 \leq R \leq 0.7$ および $0.10 \leq R-P \leq 0.30$ を満たすことで、優れた低温放電特性を有し、シャットダウン特性の良好な電池が得られることが示された。

[0085] 《実施例2》

(i) 正極の作製

コバルト酸リチウム(正極活物質)3kgと、呉羽化学(株)製の「#1320(商品名)」(PVDF(正極結着剤)を12重量%含むNMP溶液)1kgと、アセチレンブラック(導電剤)90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚み $15 \mu m$ のアルミニウム箔(正極集電体)の両面に、正極リードの接続部を除いて塗布し、乾燥後の塗膜をローラで圧延して、正極合剤層を形成し

た。この際、アルミニウム箔および正極合剤層からなる極板の厚みを $160\ \mu\text{m}$ に制御した。その後、円筒型電池(品番18650)の電池缶に挿入可能な幅に極板をスリットし、正極のフープを得た。

[0086] (ii) 負極の作製

人造黒鉛(負極活物質)2kgと、日本ゼオン(株)製の「BM-400B(商品名)」(スチレン-ブタジエン共重合体の変性体(負極結着剤)を40重量%含む水性分散液)75gと、CMC(増粘剤)を30gと、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔(負極集電体)の両面に、負極リードの接続部を除いて塗布し、乾燥後の塗膜をローラで圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および負極合剤層からなる極板の厚みを $180\ \mu\text{m}$ に制御した。その後、円筒型電池(品番18650)の電池缶に挿入可能な幅に極板をスリットし、負極のフープを得た。

[0087] (iii) 多孔質絶縁膜の形成

住友化学工業(株)製の「アルミナAA03(商品名)」(体積基準のメディアン径:D50が $0.3\ \mu\text{m}$ の α -アルミナの一次粒子)を、 900°C で1時間加熱して、一次粒子を拡散結合により連結させて、多結晶粒子を得た。得られた多結晶粒子の体積基準のメディアン径:D50は $2.6\ \mu\text{m}$ であった。

[0088] 得られた多結晶粒子(無機酸化物フィラー)を300gと、日本ゼオン(株)製の「BM720H(商品名)」(ポリアクリロニトリル誘導体(膜結着剤)を12重量%含む溶液)を固形分で12g(多結晶粒子100重量部あたり4重量部)と、適量のNMPとを、特殊機化(株)製の内容積300mlの双腕式混練機(T.K.HIVIS MIX f model.1)にて攪拌し、固形分含有率60重量%で30分間の一次混練を行った。その後、一次混練物にNMPを追加して、固形分含有率30重量%で二次混練を行い、多孔膜塗料を調製した。

[0089] この塗料を上記負極フープの両面に、グラビアロール法で、 0.5m/分 の速度で塗布し、 120°C の熱風を 0.5m/秒 の風量で当てて乾燥させ、負極表面に接着された片面あたりの厚みが $10\ \mu\text{m}$ の多孔質絶縁膜を形成した。なお、多孔質絶縁膜の多孔度Pは0.6であった。

[0090] (iv) 非水電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを体積比2:3:3で含む非水溶媒の混合物に、 LiPF_6 を 1mol/L の濃度で溶解して非水電解液を調製した。また、非水電解液100重量部あたり、VCを3重量部添加した。

[0091] (v) 電池の作製

上述の正極、負極および非水電解液を用いて、以下の要領で品番18650の円筒型電池を作製した。まず、正極と負極とをそれぞれ所定の長さに切断した。正極リード接続部には正極リードの一端を、負極リード接続部には負極リードの一端をそれぞれ接続した。その後、正極と負極とを、厚み $16\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂製の微多孔膜からなるセパレータを介して捲回し、柱状の極板群を構成した。極板群の外表面はセパレータで介装した。この極板群を、上部絶縁リングと下部絶縁リングで挟まれた状態で、電池缶に収容した。

なお、セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合 R は0.6とした。よって、 $R-P$ の値は0であった。

[0092] 次いで、上記の非水電解液を5.5g秤量し、2回に分けて電池缶内に注入し、それぞれ133Paに減圧することで極板群に含浸させた。1回目は5g、2回目は0.5gの非水電解液を電池缶内に注入した。

[0093] 正極リードの他端は電池蓋の裏面に、負極リードの他端は電池缶の内底面に、それぞれ溶接した。最後に電池缶の開口部を、周縁に絶縁パッキングが配された電池蓋で塞いだ。こうして理論容量2Ahの円筒型リチウムイオン二次電池を完成した。

[0094] 《比較例2》

負極表面に多孔質絶縁膜を形成しなかったこと以外、実施例2と同様の電池を作製した。

[0095] 《比較例3》

多孔質絶縁膜の無機酸化物フィラーとして、住友化学工業(株)製の「アルミナAA03(商品名)」を一次粒子のまま用いたこと以外、実施例2と同様の電池を作製した。多孔質絶縁膜の多孔度 P は0.35であった。よって、 $R-P$ の値は0.25であった。

[0096] 《実施例3》

多孔膜塗料の調製において、一次混練の時間を、10分、20分、45分または60分としたこと以外、実施例2と同様の電池をそれぞれ作製した。多孔質絶縁膜の多孔度Pはそれぞれ0.60、0.60、0.58および0.55であった。よって、R-Pの値は0、0、0.02、0.05であった。

[0097] 《実施例4》

多孔質絶縁膜に含まれる膜結着剤であるBM720Hの量を、アルミナが多結晶粒子100重量部あたり、固形分で0.5重量部、1重量部、2重量部または6重量部としたこと以外、実施例2と同様の電池をそれぞれ作製した。多孔質絶縁膜の多孔度Pはそれぞれ0.62、0.61、0.60および0.56であった。よって、R-Pの値は-0.02、-0.01、0および0.04であった。

[0098] 《実施例5》

多孔質絶縁膜の無機酸化物フィラーとして、富士チタン工業(株)製の「TA300(商品名)」(体積基準のメディアン径:D50が $0.4\mu\text{m}$ のチタニアの多結晶粒子であり、一次粒子の平均粒径は $0.1\mu\text{m}$)を用いたこと以外、実施例2と同様の電池を作製した。多孔質絶縁膜の多孔度Pは0.48であった。よって、R-Pの値は0.12であった。

[0099] [評価2]

実施例2～5および比較例2～3の電池を以下の要領で評価した。

(多孔質絶縁膜の外観)

負極上に多孔膜塗料を塗布後、乾燥して、形成された直後の多孔質絶縁膜の状態を目視観察した。剥がれなどの不具合が見られたものを「変化有り」、その他を「変化なし」と表示した。多孔膜塗料の調製工程における一次混練の時間と、無機酸化物フィラー100重量部あたりの膜結着剤の重量部と、負極外観との関係を表4に示す。

[0100] (細孔径D90)

(株)島津製作所製の水銀圧入式ポロシメータ(9410)を用いて、多孔質絶縁膜が接着された負極の細孔径分布を測定した。その結果、多孔質絶縁膜の細孔径分布と負極の細孔径分布との和が得られた。一方、多孔質絶縁膜を形成する前の負極のみの細孔径分布を測定した。次いで、多孔質絶縁膜の細孔径分布と負極の細孔径

分布との和から、負極のみの細孔径分布を差し引いて、多孔質絶縁膜のみの細孔径分布を求めた。こうして得られた多孔質絶縁膜のみの細孔径分布から、累積体積が90%であるときの細孔径D90を求めた。

[0101] (放電特性)

捲回による欠け、クラックもしくは脱落のない極板群を具備する完成した電池に対し、2度の予備充放電を行い、45℃環境下で7日間保存した。その後、20℃環境下で、以下の2パターンの充放電を行った。

[0102] (1) 第1パターン

定電流充電: 1400mA (終止電圧4. 2V)

定電圧充電: 4. 2V (終止電流100mA)

定電流放電: 400mA (終止電圧3V)

[0103] (2) 第2パターン

定電流充電: 1400mA (終止電圧4. 2V)

定電圧充電: 4. 2V (終止電流100mA)

定電流放電: 4000mA (終止電圧3V)

[0104] このときの400mAでの放電容量に対する4000mAでの放電容量の割合(容量比)を、放電特性の尺度として、百分率で求めた。容量比が大きい電池ほど放電特性に優れている。各電池が具備する多孔質絶縁膜の細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D90と、各電池の放電特性との関係を表5に示す。

[0105] (釘刺し試験)

充放電特性を評価後の電池について、以下の充電を行った。

定電流充電: 1400mA (終止電圧4. 25V)

定電圧充電: 4. 25V (終止電流100mA)

[0106] 充電後の電池に対して、その側面から、2. 7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で、5mm/秒または180mm/秒の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を測定した。各電池の釘刺し試験の結果を表6に示す。

[0107] [表4]

	無機酸化物フィラー	一次混練の時間 (分)	膜結着剤の 重量部	多孔質絶縁膜 外観
実施例 2	7 μ m 多結晶粒子	30	4	変化なし
実施例 3	7 μ m 多結晶粒子	10	4	変化有り
	7 μ m 多結晶粒子	20	4	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	45	4	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	60	4	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	0.5	変化有り
実施例 4	7 μ m 多結晶粒子	30	1	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	2	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	6	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	4	変化なし
実施例 5	7 μ m 多結晶粒子	30	4	変化なし
比較例 2	-	-	-	-
比較例 3	7 μ m 一次粒子	30	4	変化なし

[0108] [表5]

	細孔径 D90 (μ m)	-10°C/20°C 放電容量比 (%)
実施例 2	0.23	94
実施例 3	0.34	94
	0.28	93
	0.17	92
	0.14	88
	0.32	95
実施例 4	0.29	94
	0.26	94
	0.13	87
	0.22	93
実施例 5	0.22	93
比較例 2	-	95
比較例 3	0.10	85

[0109] [表6]

	釘刺し試験			
	釘速度 5mm/秒		釘速度 180mm/秒	
	1 秒後温度 (℃)	90 秒後温度 (℃)	1 秒後温度 (℃)	90 秒後温度 (℃)
実施例 2	75	87	74	88
実施例 3	76	88	74	84
	78	89	75	83
	74	87	70	85
	79	88	74	87
実施例 4	80	88	75	84
	77	89	68	85
	76	91	75	85
	78	91	76	85
実施例 5	78	90	74	86
比較例 2	149	-	137	-
比較例 3	77	94	75	87

[0110] 以下、順を追って評価結果について記す。

まず、多孔質絶縁膜を有さない比較例2の負極を用いた電池は、特に釘を低速で刺した場合に顕著な温度上昇が見られた。これは、従来のポリエチレン樹脂製のセパレータは、釘刺しによる短絡時に発生する熱により、熔融して、短絡個所が拡大するためである。

[0111] 負極表面に多孔質絶縁膜を形成した比較例3の負極は、釘刺し試験では申し分のない結果が得られたが、放電特性が比較例2に比べて著しく劣化した。これは、比較例2の多孔質絶縁膜の水銀圧入式ポロシメータで測定した細孔径D90が、 $0.10\mu\text{m}$ と小さ過ぎるためである。細孔径D90があまりに小さいと、膜結着剤の膨潤後に、多孔質絶縁膜が保液性もしくはイオン伝導性を十分に維持できないと考えられる。

[0112] 比較例2、3に対し、アルミナが多結晶粒子からなる無機酸化物フィラーと少量の膜結着剤からなる多孔質絶縁膜を用いた実施例2の電池は、釘刺し時の安全性のみならず、放電特性も比較例2と遜色のない結果を示した。これは、実施例2の多孔質絶縁膜の細孔径D90径は、 $0.23\mu\text{m}$ と十分に大きいことから、膜結着剤の膨潤後も、多孔質絶縁膜の保液性もしくはイオン伝導性が十分に確保されたためである。アルミナに代えてチタニアの多結晶粒子からなる無機酸化物フィラーを用いた実施例5の電池も、実施例2と同等の結果を示した。

[0113] 実施例3の結果からは、多孔膜塗料の調製工程において、一次混練の時間が長過ぎる場合、膜結着剤が過度に分散されて、細孔径D90が小さくなり、高レベルの放電

特性を実現できないことがわかる。一方、一次混練の時間を短くし過ぎると、放電特性と釘刺し時の安全性は申し分ないものの、多孔質絶縁膜の剥がれが確認された。これは、一次混練が不十分なため、膜結着剤の過度な凝集が起こり、結着力が低下したためと考えられる。

[0114] 実施例4の結果からは、膜結着剤の量が多くなり過ぎると、細孔径D90が小さくなり、高レベルの放電特性を実現できないことがわかる。一方、膜結着剤の量を無機酸化物フィラー100重量部あたり0.5重量部まで減じると、放電特性および釘刺し時の安全性は申し分ないものの、多孔質絶縁膜の剥がれが確認された。これは、結着力が不足したためと考えられる。

[0115] 多孔質絶縁膜の剥がれの無い極板部分は電池の作製に供することができるが、生産歩留の低下を防ぐ観点からは、適正な一次混練を行うとともに、少なくとも無機酸化物フィラー100重量部あたり1重量部以上の膜結着剤を用いることが望ましいと言える。

[0116] 《実施例6》

(i) 正極の作製

コバルト酸リチウム(正極活物質)3kgと、呉羽化学(株)製の「#1320(商品名)」(PVDF(正極結着剤)を12重量%含むNMP溶液)1kgと、アセチレンブラック(導電剤)90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚み15 μ mのアルミニウム箔(正極集電体)の両面に、正極リードの接続部を除いて塗工し、乾燥後の塗膜をローラで圧延して、正極合剤層を形成し、正極フープを作製した。この際、アルミニウム箔および正極合剤層からなる極板の厚みを160 μ mになるように制御した。その後、極板を幅60mm、長さ500mmの寸法にスリットして正極を得た。

[0117] (ii) 負極の作製

人造黒鉛(負極活物質)2kgと、日本ゼオン(株)製の「BM-400B(商品名)」(スチレン-ブタジエン共重合体の変性体(負極結着剤)を40重量%含む水性分散液)75gと、CMC(増粘剤)を30gと、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚さ10 μ mの銅箔(負極集電体)の両面に、負極リ

ード接続部を除いて、ダイコート法で塗布した。ここでは、0.2m/分の速度でペー
ストを銅箔に塗工し、同じ速度で塗膜を有する銅箔に乾燥炉内を通過させ、塗膜を
乾燥させた。乾燥後の塗膜をローラで圧延して、負極合剤層を形成し、負極フープを
作製した。この際、銅箔および負極合剤層からなる極板の厚みを180 μm になるよう
に制御した。得られた負極合剤層の表面粗さの平均値Raは、0.21 μm であった。
表面粗さの平均値Raは、東京精密(株)製の表面粗さ計「サーフコム(surfcom)」を
用いた。

[0118] (iii) 多孔質絶縁膜の形成

平均粒径(体積基準のメディアン径:D50)が0.5 μm で、高密度(タップ密度)が0
.6g/cm³のアルミナを無機酸化物フィラーとして用いた。この無機酸化物フィラーを
950gと、日本ゼオン(株)製の「BM720H(商品名)」(ポリアクリロニトリル誘導体(膜
結着剤)を8重量%含むNMP溶液)を475g(多結晶粒子100重量部あたり4重量部
)と、2725gのNMPとを、双腕式混練機にて攪拌し、多孔膜塗料を調製した。

[0119] 得られた多孔膜塗料を、上記の負極フープの両面に、グラビアロール法で1m/分
の速度で塗工するとともに、150°Cの熱風を10m/秒の風量で当てて乾燥させ、負
極表面に接着された片面あたりの厚みが5 μm の多孔質絶縁膜を形成した。その後
、両面に多孔質絶縁膜が接着した負極フープを、幅62mm、長さ570mmの寸法に
スリットして、両面に多孔質絶縁膜が接着した状態の負極を得た。多孔質絶縁膜の
多孔度Pは0.55であった。

[0120] (iv) 非水電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを体積比1:3で
含む非水溶媒の混合物に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解して非水電解液を調製
した。また、非水電解液100重量部あたり、VCを3重量部添加した。

[0121] (v) 電池の作製

上述の正極、負極および非水電解液を用いて、以下の要領で円筒型リチウムイオ
ン二次電池を作製した。まず、正極のリード接続部に正極リードの一端を、負極のリ
ード接続部には負極リードの一端をそれぞれ接続した。その後、正極と負極とを、ポリ
プロピレン樹脂製の微多孔膜からなるセパレータ(厚み16 μm 、孔隙率45%(R=0

. 55))を介して捲回し、柱状の極板群を構成した。極板群の外表面はセパレータで介装した。この極板群を、上部絶縁リングと下部絶縁リングで挟まれた状態で、直径18 mm、高さ670mmの円筒形電池缶に収容した。

なお、セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rは0.55であるから、R-Pの値は0であった。

[0122] 正極リードの他端は、周縁に絶縁パッキンが配された電池蓋の裏面に、負極リードの他端は電池缶の内底面に、それぞれ溶接した。その後、電池缶の開口部を、電池蓋で塞いだ。次いで、上記の非水電解液を電池蓋の注液孔から2回に分けて電池缶内に注入し、それぞれ133Paに減圧することで極板群に含浸させた。1回目は5g、2回目は0.5gの非水電解液を電池缶内に注入した。最後に注液孔を塞ぎ、円筒型リチウムイオン二次電池(以下、電池1)を完成した。

[0123] 《比較例4》

多孔質絶縁膜の形成工程において、負極フープの両面に塗工された多孔膜塗料の乾燥温度を40℃としたこと以外、実施例6と同様の電池(以下、電池R)を作製した。多孔質絶縁膜の多孔度Pは0.55であった。よって、R-Pの値は0であった。

[0124] 《実施例7》

負極の作製工程において、銅箔の両面に負極合剤ペーストを塗工および乾燥する速度を、0.05m/分、0.1m/分、0.5m/分、0.8m/分または1.1m/分とし、負極合剤層の表面粗さの平均値Raをそれぞれ0.06 μm 、0.13 μm 、0.62 μm 、0.97 μm または1.24 μm としたこと以外、実施例6と同様の電池2、電池3、電池4、電池5または電池6を作製した。多孔質絶縁膜の多孔度Pはそれぞれ0.55、0.55、0.55、0.55および0.55であった。よって、R-Pの値はいずれも0であった。

[0125] [評価3]

実施例6〜7および比較例4の電池を以下の要領で評価した。

(多孔質絶縁膜の剥がれ)

負極表面に形成された乾燥直後の多孔質絶縁膜の外観を観察し、剥がれの有無を目視で確認した。

[0126] (SEM観察)

多孔質絶縁膜が接着した負極を切断し、断面に金属蒸着等の処理を施さずに、走査電子顕微鏡装置((株)日立製作所製のS-4500)を用いて、加速電圧5kVの条件で、断面を観察した。

[0127] (細孔径分布)

多孔質絶縁膜が接着した負極を2cm×1cm角に切り取り、切り取った9枚の極板片を一試料として、ポロシメータの測定セルに導入し、水銀圧入法で試料極板の細孔径分布を測定した。測定装置(ポロシメータ)には(株)島津製作所製のオートポアIII9410を用いた。測定圧力範囲は4〜60000psiaとした。この圧力条件では、0.003〜50 μ mの範囲の細孔径分布を測定することができる。また、多孔質絶縁膜を接着する前の負極の細孔径分布についても、上記と同様の方法で求めた。

[0128] (放電特性)

低温で各電池の放電試験を以下のように行った。

まず、環境温度20℃で、充電電圧4.2V、充電最大電流1400mAの条件で、2時間の定電圧充電を行った。その後、環境温度20℃で、放電電流2000mA、放電終止電圧3.0Vの条件で、定電流放電を行い、20℃での放電容量を測定した。

[0129] 次いで、20℃で放電後の電池を、上記と同様の条件で再度充電した。その後、充電後の電池を、環境温度−10℃で6時間冷却した。引き続き−10℃の環境温度で、冷却後の電池について、放電電流2000mA、放電終止電圧3.0Vの条件で、定電流放電を行い、−10℃での放電容量を測定した。

20℃での放電容量に対する−10℃での放電容量の割合を百分率で求め、その割合を低温放電維持率(−10℃/20℃放電容量比)とした。

[0130] 以下に、実施例6〜7および比較例4の評価結果について説明する。

図3に、比較例4で作製した多孔質絶縁膜が接着した負極の断面のSEM写真を示す。上層が多孔質絶縁膜であり、下層が負極合剤層である。多孔質絶縁膜と負極合剤層との接合界面には、ほとんど空隙が見られない。これは、多孔質絶縁膜の負極表面への塗工および乾燥工程を40℃で行ったため、塗料の流動性の高い状態が比較的長く維持され、負極表面の凹部に多孔膜塗料が流れ込み、凹部を塞いでしまったためと考えられる。

- [0131] 図4に、実施例6で作製した、多孔質絶縁膜が接着した負極の断面のSEM写真を示す。上層が多孔質絶縁膜であり、下層が負極合剤層である。多孔質絶縁膜と負極合剤層との接合界面には、比較的大きな空隙が形成されている。これは、多孔質絶縁膜の負極表面への塗工・乾燥工程を150℃で行った場合には、塗料が負極表面の凹部に流れ込む前に流動性を失うためと考えられる。
- [0132] 図5に、水銀圧入式ポロシメータで求めた、多孔質絶縁膜が接着する前の負極の細孔径分布A、多孔質絶縁膜が接着した実施例6の試料極板の細孔径分布Bおよび多孔質絶縁膜が接着した比較例4の試料極板の細孔径分布Cを示す。図5のB、Cの分布には、多孔質絶縁膜の孔隙、負極の孔隙および多孔質絶縁膜と電極表面との接合界面の空隙が全て含まれている。
- [0133] 図5において、多孔質絶縁膜の下地である負極の細孔径分布Aには、負極表面の凹凸に相当すると考えられる約2 μm の細孔が存在することがわかる。多孔膜塗料の塗工・乾燥工程を40℃で行った場合の多孔質絶縁膜の細孔径分布Cには、1 μm 以上の領域にピークが観測されない。このことは、負極表面に存在した凹凸が多孔質絶縁膜により埋められてしまったことを示唆している。一方、多孔膜塗料の塗工・乾燥工程を150℃で行った場合の多孔質絶縁膜の細孔径分布Bでは、約1.5 μm にピークが観測されている。このことは、実施例6の多孔質絶縁膜と負極表面との接合界面には、孔径1.5 μm 程度の空隙が存在することを示している。これらの結果は、SEM観察の結果とも一致している。
- [0134] 表7に、実施例6〜7および比較例4で作製した負極および多孔質絶縁膜の情報、ならびに電池の低温放電維持率の結果をまとめて示す。なお、ここでは細孔径分布のピークのうち、多孔質絶縁膜と負極表面との接合界面の空隙に帰属されるピークに相当する孔径を、接合界面の空隙の孔径とした。

[0135] [表7]

	電池	負極		多孔質絶縁膜			低温放電維持率
		塗工乾燥速度 (m/分)	Ra (μm)	塗工乾燥温度 ($^{\circ}\text{C}$)	接合界面の空隙の孔径 (μm)	剥がれの有無	-10 $^{\circ}\text{C}$ /20 $^{\circ}\text{C}$ 放電容量比 (%)
実施例 6	電池 1	0.2	0.21	40	なし	なし	88
比較例 4	電池 R	0.2	0.21	150	1.48	なし	96
実施例 7	電池 2	0.05	0.06	150	0.72	なし	93
	電池 3	0.1	0.13	150	1.05	なし	95
	電池 4	0.5	0.62	150	2.49	なし	96
	電池 5	0.8	0.97	150	3.87	なし	97
	電池 6	1.1	1.24	150	4.92	一部あり	97

[0136] 比較例4の場合、-10 $^{\circ}\text{C}$ 放電維持率が88%であるのに対し、実施例6は、-10 $^{\circ}\text{C}$ 放電維持率が96%にまで向上した。これは、多孔膜塗料が負極表面の凹部を塞ぐことなく形成されたことにより、多孔質絶縁膜と負極表面との接合界面に非水電解液を保持可能な空隙が形成され、負極の良好なイオン伝導度が確保されたためである。

[0137] 実施例7では、多孔質絶縁膜の下地である負極表面の平均粗さRaを0.13〜0.97 μm に設定した場合に、多孔質絶縁膜と負極表面との接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークが1.05〜3.87 μm の範囲に観測された。この場合、実施例6と同等レベルの低温放電維持率が達成された。

[0138] 一方、実施例7において負極表面の平均粗さRaを0.1 μm 未満(0.06 μm)とした場合には、接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークが0.72 μm と、比較的小さくなった。この場合、実施例6に比べて、低温放電維持率がある程度低下した。

[0139] また、実施例7において、負極表面の平均粗さRaを、1 μm を超える1.24 μm に設定した場合多孔質絶縁膜と負極表面との接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークは4.92 μm と、比較的大きくなった。この場合、低温放電維持率は良好であったが、多孔質絶縁膜の負極表面からの剥がれが見られた。

[0140] 以上より、多孔質絶縁膜と電極表面との接合強度を維持しつつ、低温放電維持率を顕著に向上させるためには、多孔質絶縁膜と電極表面との接合界面に形成される空隙に帰属される細孔径分布のピークを1〜4 μm に設定することが有効であり、そのためには電極表面の平均粗さRaを0.1〜1 μm に設定することが有効であることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0141] 本発明の非水電解液二次電池は、安全性の優れたポータブル用電源等として有用である。本発明は、電極の表面に接着された多孔質絶縁膜を具備する耐熱性と短絡に対する安全性を重視したリチウムイオン二次電池に好適であり、優れた放電特性を達成することができる。

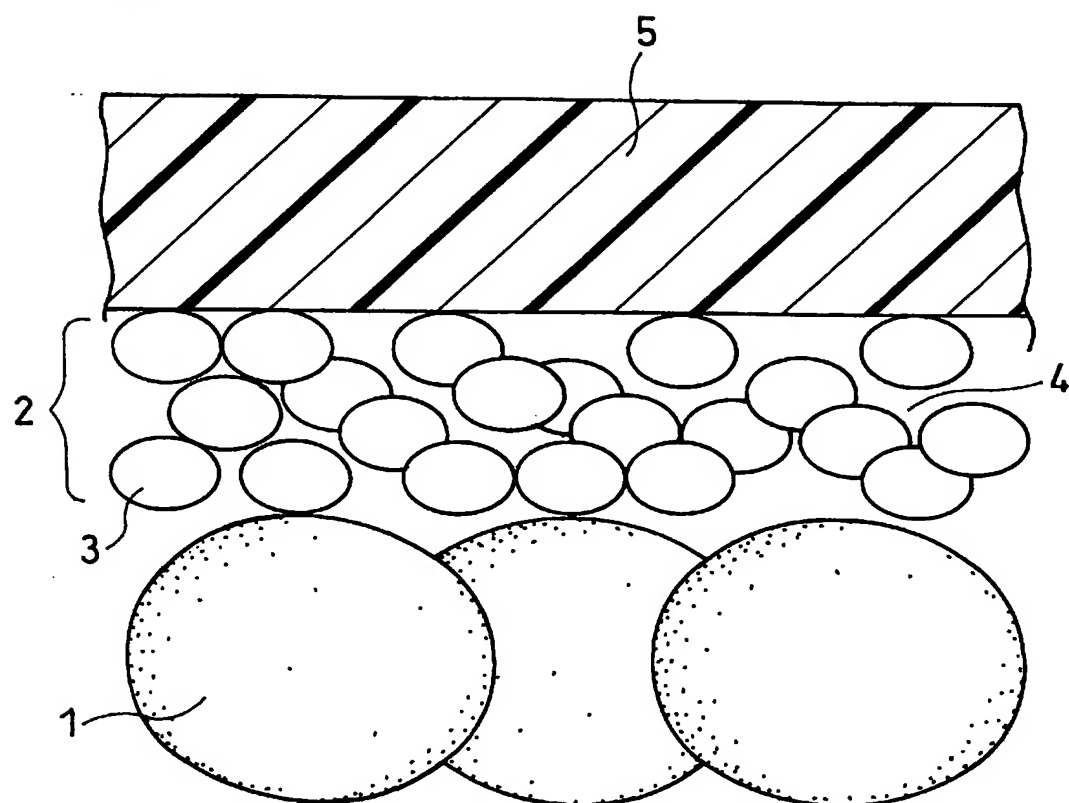
請求の範囲

- [1] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、非水電解液と、前記正極および前記負極よりなる群から選択される少なくとも一方の電極の表面に接着された多孔質絶縁膜とを含み、
前記多孔質絶縁膜は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤を含み、
前記セパレータの見かけ体積に対する真体積の割合Rが、0.4以上0.7以下であり、前記割合Rと、前記多孔質絶縁膜の多孔度Pとが、関係式：
$$-0.10 \leq R - P \leq 0.30$$

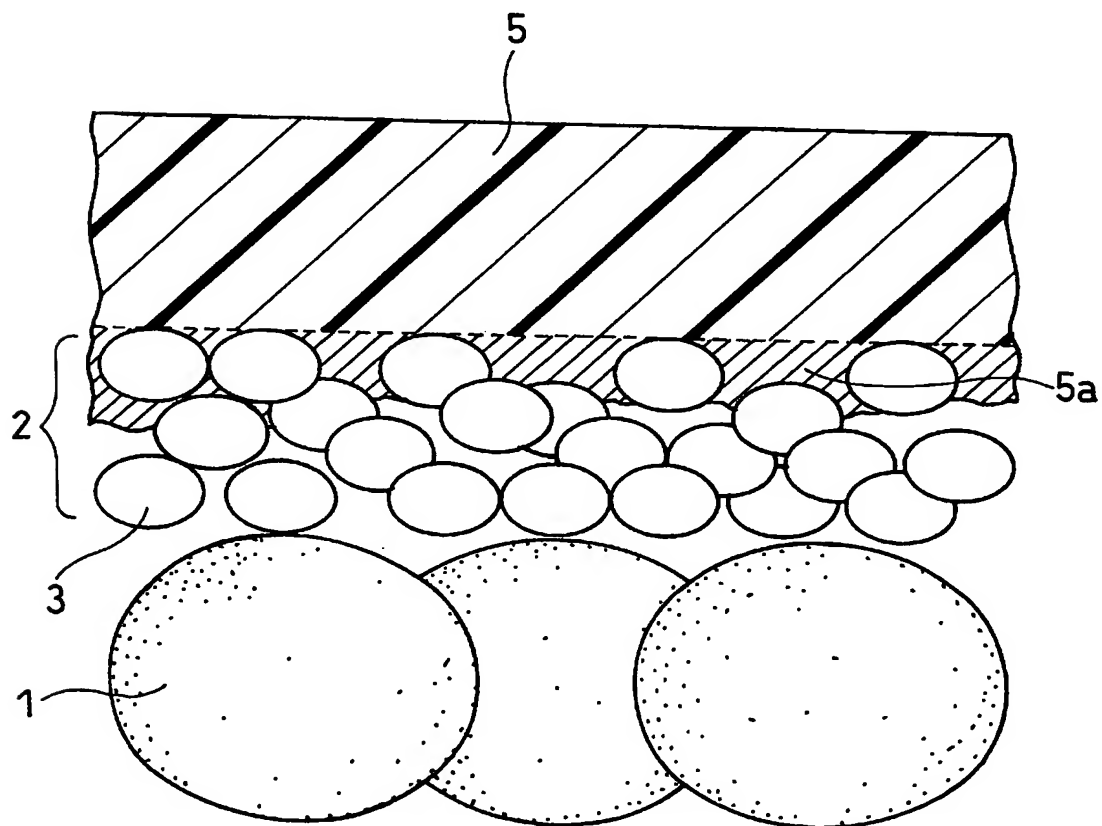
を満たす非水電解液二次電池。
- [2] 水銀圧入式ポロシメータで測定される前記多孔質絶縁膜の細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D90が、 $0.15 \mu\text{m}$ 以上である、請求項1記載の非水電解液二次電池。
- [3] 前記多孔質絶縁膜と、前記多孔質絶縁膜が接着する電極表面との接合界面に、前記非水電解液を保持可能な空隙が形成されている、請求項1記載の非水電解液二次電池。
- [4] 水銀圧入式ポロシメータで測定される前記接合界面の空隙の細孔径分布が、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の領域にピークを有する、請求項3記載の非水電解液二次電池。
- [5] 前記多孔質絶縁膜が接着する電極表面の表面粗さの平均値Raが、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である、請求項3記載の非水電解液二次電池。
- [6] 前記無機酸化物フィラーは、多結晶粒子を含み、前記多結晶粒子は、拡散結合した複数の一次粒子からなる、請求項1記載の非水電解液二次電池。
- [7] 前記一次粒子の平均粒径が、 $3 \mu\text{m}$ 以下である、請求項6記載の非水電解液二次電池。
- [8] 前記多結晶粒子の平均粒径が、前記一次粒子の平均粒径の2倍以上であり、かつ $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項6記載の非水電解液二次電池。
- [9] 前記多孔質絶縁膜に含まれる前記膜結着剤の量が、前記無機酸化物フィラー100重量部あたり4重量部以下である、請求項1記載の非水電解液二次電池。
- [10] 前記多孔質絶縁膜に含まれる前記膜結着剤の量が、前記無機酸化物フィラー100

重量部あたり1重量部以上である、請求項1記載の非水電解液二次電池。

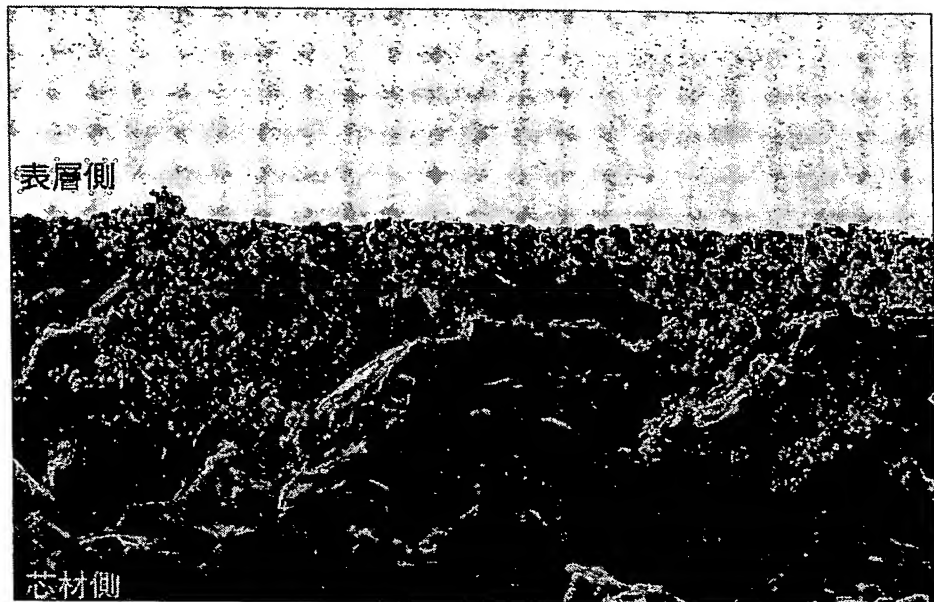
[図1]



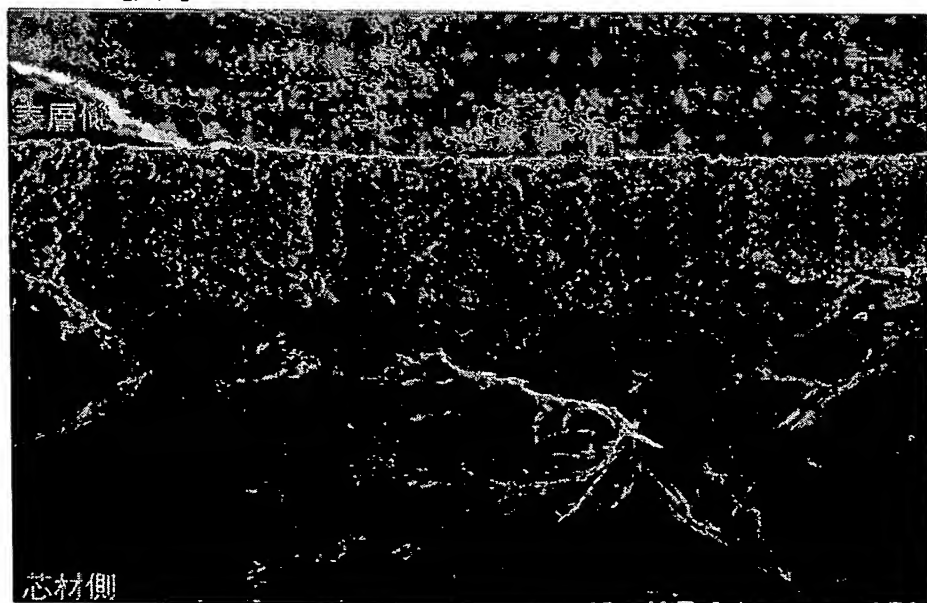
[図2]



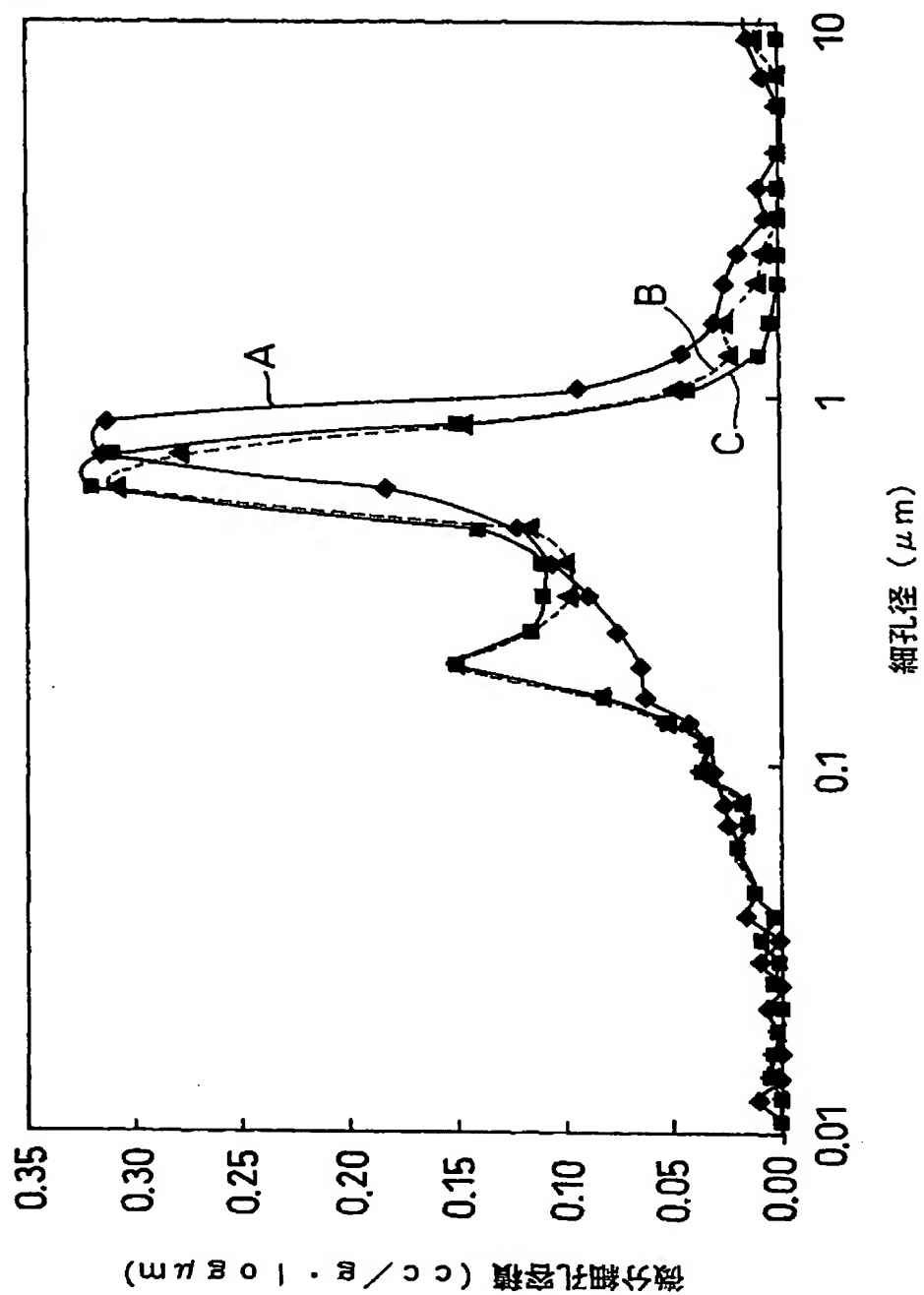
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M2/16, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M2/16, 4/02, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 99/36981 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 22 July, 1999 (22.07.99), Claims 1 to 13; Best Mode for carrying out the Invention; examples (particularly, table 3) & EP 971430 A1 & JP 11-517640 X & US 2002/102456 A1	1, 3, 5, 9, 10 2, 4, 6-8
Y A	WO 99/26307 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 27 May, 1999 (27.05.99), Claims 1 to 8; Best Mode for carrying out the Invention; examples & EP 954042 A1 & JP 11-516555 X & US 2001/9736 A1	1, 3, 5, 9, 10 2, 4, 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2005 (07.06.05)Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 01/95421 A1 (Sanyo GS Sofuto Enaji Kabushiki Kaisha), 13 December, 2001 (13.12.01), Claims 1 to 11; Best Mode for carrying out the Invention; examples & EP 1291952 A1 & JP 2002-502855 X & US 2002/146626 A1	1, 3, 5, 9, 10 2, 4, 6-8
Y	JP 10-214611 A (Nitto Denko Corp.), 11 August, 1998 (11.08.98), Par. No. [0014]; examples (Family: none)	1, 3, 5, 9, 10
Y	JP 2003-282148 A (Toshiba Corp.), 03 October, 2003 (03.10.03), Claims 1 to 13; Par. No. [0040]; examples & CN 1246736 A	1, 3, 5, 9, 10
Y	JP 2003-297429 A (Mitsubishi Electric Corp.), 17 October, 2003 (17.10.03), Examples (Family: none)	1, 3, 5, 9, 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 4/02, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 99/36981 A1 (三菱電機株式会社) 1999.07.22, 請求項 1-13, 「発明を実施するための最良の形態」の項, 実施例 (特に表 3) & EP 971430 A1 & JP 11-517640 X & US 2002/102456 A1	1, 3, 5, 9, 10 2, 4, 6-8
Y A	WO 99/26307 A1 (三菱電機株式会社) 1999.05.27, 請求項 1-8, 「発明を実施するための最良の形態」の項, 実施例 & EP 954042 A1 & JP 11-516555 X & US 2001/9736 A1	1, 3, 5, 9, 10 2, 4, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	WO 01/95421 A1 (三洋ジーエスソフトエナジー株式会社) 2001. 12. 13, 請求項 1-11, 「発明を実施するための最良の形態」の項, 実施例 & EP 1291952 A1 & JP 2002-502855 X & US 2002/146626 A1	1, 3, 5, 9, 10 2, 4, 6-8
Y	JP 10-214611 A (日東電工株式会社) 1998. 08. 11, 段落 0014, 実施例など (ファミリーなし)	1, 3, 5, 9, 10
Y	JP 2003-282148 A (株式会社東芝) 2003. 10. 03, 請求項 1-13, 段落 0040, 実施例など & CN 1246736 A	1, 3, 5, 9, 10
Y	JP 2003-297429 A (三洋電機株式会社) 2003. 10. 17, 実施例など (ファミリーなし)	1, 3, 5, 9, 10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.